Fraktionierung von Methylzellulose

DISSERTATION

von

Roland Häberli

1956

Meinen Eltern

und meiner Frau

gewidmet

Fraktionierung von Methylzellulose

Inauguraldissertation
der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von
Roland Häberli
von Münchenbuchsee

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag des Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen

Bern, den 12. Juli 1956 Der Dekan:

sig. F. G. Houtermans

Gekürzte, von der Fakultät genehmigte Fassung
Mikrofilmkopien der ungekürzten Dissertation sind von der
Stadt- und Hochschulbibliothek Bern erhältlich

Buchdruckerei Otto Hell's Erben, Zollikofen - 1956

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie der Universität Bern unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Rudolf Signer

ausgeführt. Herr Prof. Signer hat meiner Arbeit stets reges Interesse entgegengebracht und mich mit vielen wertvollen Ratschlägen unterstützt. Ich möchte ihm an dieser Stelle herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 1

1. Bisherige Versuche zur Fraktionierung von Zelluloseaethern 3
12. Einige theoretische Grundlagen der Fraktionierung 6
13. Methoden der Fraktionierung 8
14. Einige Beispiele aus der Literatur zur Fraktionierung von Zellulose und deren Derivaten 9
15. Die Verteilung zwischen zwei nicht mischbaren Phasen 11

2. Eigene Versuche 12
21. Analytische Untersuchung 12
211. Viskositäten 12
212. Feuchtigkeitsgehalt 13
213. Aschegehalt 13
214. Methoxylgehalt 14
215. Löslichkeit 14
216. Röntgendiagramme 16
217. Elektronenbeugung 19
218. Elektronenmikroskopische Aufnahmen 21

22. Die Zerlegung der Methylzellulose in einen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Teil 23
221. Präparation von Fraktion I 23
222. Feuchtigkeitsgehalt des wasserunlöslichen Teiles von V_{25} 24
223. Methoxylgehalt der wasserunlöslichen Anteile der drei Methoxylzellulosen 25
224. Filmbildungsvermögen 25
225. Röntgendiagramme 26
226. Das elektronenmikroskopische Bild des wasserunlöslichen Anteiles 26
227. Löslichkeitsverhalten 28

23. Versuche zur Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen .. 32
231. Löslichkeitsversuche mit homogenen Zweikomponenten-Systemen 32

232. Zweiphasige Zweikomponenten-Systeme 34
2321. Lösungsversuche 34
233. Zweiphasige Dreikomponenten-Systeme 38
2331. Das System Formamid/Aethylendichlorid/Methanol 39
2332. Das System Azetonitril/Glyzerin/Wasser 42
2333. Das System Aether/Wasser/Dioxan 44
2334. Das System Wasser/Butanol/Propanol 46

24. Fraktionierungen mit dem Zweiphasensystem Wasser/Butanol/Propanol 50
241. Die Reinigung der drei Komponenten Propanol, Butanol und Wasser 50
242. Die Bestimmung der Konodallinie, des kritischen Punktes und einiger Konoden 50
243. Die Verteilungskoeffizienten 54
244. Die Volumenverhältnisse der zwei Phasen bei mehrfacher Ueberführung 55
245. Fraktionierung I 57
2451. Die Aufarbeitung der Fraktionen 62
246. Fraktionierung II 66
247. Fraktionierung III 70
248. Fraktionierung IV 73
2481. Das System Wasser/Butanol/Propanol bei Gegenwart von Methylzellulose 73
2482. Die Ausführung von Fraktion IV 74

3. Zusammenfassung 78
Literaturverzeichnis 80

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur Fraktionierung von Methylzellulose.

Nach Erörterung der theoretischen und praktischen Grundlagen der Fraktionierung befasst sich der erste Teil der Arbeit mit der Charakterisierung der zu fraktionierenden Substanz, zu der sowohl chemische als auch physikalisch-chemische Methoden herbei gezogen werden.

Von drei Methylzellulosen verschiedener Cochius Viskosität werden die Methoxylwerte bestimmt, die Röntgendiagramme und die Elektronenbeugungsdiagramme aufgenommen. Die Methoxylwerte ergeben 1,2 bis 1,7 Methoxylgruppen pro Glukoseeinheit. Die Röntgen und Elektronenbeugungsdiagramme ergeben für alle drei Typen scharfe und identische Interferenzen.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit Löslichkeitsversuchen, die zur Zerlegung und Fraktionierung der Methylzellulose führen. Die Löslichkeitsversuche ergeben, dass die Substanz vor allem in Wasser löslich ist. Durch Zentrifugieren gelingt es zunächst diese in zwei Teile, nämlich in einen wasserlöslichen und wasserunlöslichen zu zerlegen. Die Röntgenaufnahme des wasserunlöslichen Anteiles zeigt, dass dieser vom wasserlöslichen Anteil strukturell verschieden ist. Zudem beträgt der Methoxylgehalt des wasserunlöslichen Anteiles nur noch 0,36 bis 0,60 Methoxylgruppen pro Glukoseeinheit. Die Heterogenität des wasserunlöslichen Anteiles kommt dadurch zum Ausdruck, dass es gelingt,

denselben mit zweiprozentiger und mit achtprozentiger Natronlauge weiterhin zu extrahieren.

Im letzten Teil der Arbeit werden Verteilungsversuche zwischen zwei flüssigen Phasen und Fraktionierungen beschrieben. Lösungs- und Fällungsversuche mit anorganischen und organischen Substanzen führten nur in ganz vereinzelten Fällen zu zwei flüssigen Phasen, hingegen gelingt es die Methylzellulose in fast kritischen Dreikomponenten-Systemen zu verteilen.

Das System Wasser/Butanol/Propanol erwies sich am geeignetsten, da in diesem System auch in der Nähe des kritischen Punktes, die Methylzellulose gut löslich ist.

Von dem System Wasser/Butanol/Propanol wird der kritische Punkt, die Konodallinie und einige Konoden bestimmt. Die Verteilung von Methylzellulose in nahezu kritischen Mischungen wird untersucht.

Es wurden nun orientierende, mehrstufige Verteilungen in Reihen von sechs Gefässen durchgeführt (Fraktionierung I). Die folgenden Fraktionierungen II bis IV hatten zum Ziele, die Ausbeute der Fraktionen zu erhöhen, was dadurch erreicht wurde, dass nicht mehr der Konodallinie entlang gegen den kritischen Punkt des Systems hin, sondern von dem kritischen Punkt des Systems ohne Methylzellulose gegen den kritischen Punkt des Systems mit Methylzellulose fraktioniert wurde.

Aus dem Gang der Verteilungskoeffizienten bei der Fraktionierung IV geht hervor, dass durch die Fraktionierung eine in der oberen Phase leichter lösliche Substanz entfernt wird.

Lebenslauf

Am 20. März 1922, wurde ich, Roland Häberli von Münchenbuchsee, in Bönigen bei Interlaken geboren.

Daselbst besuchte ich die Primar- und Sekundarschule, später trat ich in Bern in das Freie Gymnasium ein und bestand im Sommer 1943 die Maturität. Anschliessend an die Rekrutenschule arbeitete ich im Schweizerischen Impf- und Seruminstitut in Bern. Im Frühjahr 1944 immatrikulierte ich an der Universität Basel. Im Herbst 1946 setzte ich meine Studien an der Universität Bern fort und schloss sie 1953 mit dem Lizentiat ab. Im Herbst 1953 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. R. Signer meine Dissertation, an der ich bis Ende 1956 arbeitete.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547620_0109